



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 32 927 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 03 C 7/392
G 03 C 7/32

②1 Aktenzeichen: 196 32 927.2
②2 Anmeldetag: 16. 8. 96
④3 Offenlegungstag: 19. 2. 98

DE 196 32 927 A 1

⑦1 Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Hagemann, Jörg, Dr., 51061 Köln, DE

⑤4 **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial**

- ⑤7 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten enthält in mindestens einer lichtempfindlichen oder nicht lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht ein cyclisches Imid, ein cyclisches Carbamat oder einen cyclischen Harnstoff mit insgesamt nicht weniger als 8 C-Atomen, ausgenommen die Verbindung N-n-Amylsuccinimid.
Die genannten Verbindungen wirken als Ölbildner, durch die die Stabilität der bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe verbessert wird.

DE 196 32 927 A 1

Beschreibung

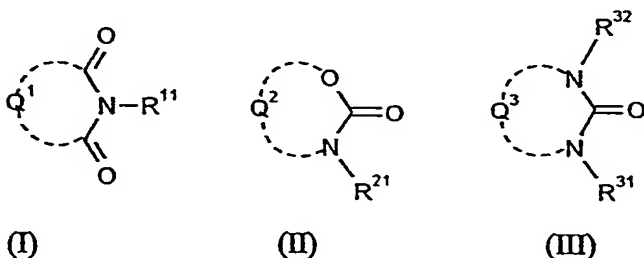
Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und diesen zugeordneten Farbkupplern, das in mindestens einer lichtempfindlichen oder nicht lichtempfindlichen Schicht eine Verbindung zur Verbesserung der Stabilität der bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe enthält.

Die Stabilität der bei der chromogenen Entwicklung von farbkupplerhaltigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien erzeugten Bildfarbstoffe läßt vielfach zu wünschen übrig. Dies betrifft einerseits die Stabilität gegenüber der Einwirkung von Licht (light fading) und andererseits die Stabilität gegenüber der Einwirkung von feuchter oder trockener Wärme (dark fading).

In US-A-5 089 380 und in EP-A-0 591 861 ist die Verbindung N-n-Amylsuccinimid als permanent coupler solvent beschrieben.

Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von höher verfetteten cyclischen Imiden, Carbamaten oder Harnstoffen die Stabilität chromogen entwickelter Bildfarbstoffe, insbesondere des chromogen entwickelten gelben Teilfarbentbildes verbessert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine lichtempfindliche oder nicht lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht ein cyclisches Imid, ein cyclisches Carbamat oder einen cyclischen Harnstoff mit insgesamt nicht weniger als 8 C-Atomen enthält, ausgenommen die Verbindung N-n-Amylsuccinimid. Vorzugsweise entsprechen die genannten Verbindungen einer der Formeln I, II und III:



worin bedeuten:

R^{11} , R^{21} , R^{31} und R^{32} (gegebenenfalls unabhängig voneinander): Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl;

Q^1 , Q^2 und Q^3 den zur Vervollständigung eines 5- bis 8-gliedrigen nicht aromatischen Ringes erforderlichen Rest; wobei die Gesamtzahl der C-Atome im Fall der Verbindungen der Formel I nicht weniger als 10, und im Fall der Verbindungen der Formeln II und III nicht weniger als 9 beträgt.

Vorzugsweise handelt es sich bei Q^1 , Q^2 und Q^3 um Alkyl- oder Cycloalkylreste. Die durch Q^1 , Q^2 und Q^3 vervollständigten 5- bis 8-gliedrigen nicht aromatischen Ringe können substituiert sein oder ihrerseits an kondensierte gesättigte oder ungesättigte carbocyclische oder heterocyclische Ringe enthalten, z. B. an kondensierte Cyclohexan-, Cyclohexen- oder Dioxolringe.

Eine durch einen der Reste R^{11} , R^{21} , R^{31} und R^{32} dargestellte oder darin oder in Q^1 , Q^2 oder Q^3 enthaltene Alkylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und beispielsweise bis zu 20 C-Atome enthalten. Sie kann auch substituiert sein. Eine Arylgruppe ist insbesondere Phenyl oder substituiertes Phenyl.

Beispiele möglicher Substituenten an einem durch Q^1 , Q^2 oder Q^3 vervollständigten 5- bis 8-gliedrigen nicht aromatischen Ring oder an einer durch R^{11} , R^{21} , R^{31} oder R^{32} dargestellten Alkyl- oder Arylgruppe sind: Halogen, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy und Acylamino.

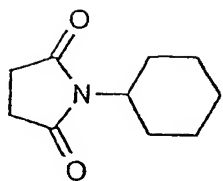
Eine in R^{11} , R^{21} , R^{31} , R^{32} , Q^1 , Q^2 oder Q^3 enthaltene Acylgruppe kann abgeleitet sein von einer aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, einer aliphatischen oder aromatischen Carbaminsäure, einem aliphatischen oder aromatischen Kohlensäurehalbester, einer aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäure, einer aliphatischen oder aromatischen Sulfinsäure, einer aliphatischen oder aromatischen Amidosulfonsäure, einer aliphatischen oder aromatischen Phosphor- oder Phosphonsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeutet Q^1 , Q^2 oder Q^3 einen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes und die Reste R^{11} , R^{21} , R^{31} und R^{32} stehen für Alkyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung einer der Formeln I, II und III in einer der farbkupplerhaltigen Schichten enthalten. Sie wird hierzu vorteilhaft zusammen mit dem betreffenden Farbkuppler in die Schicht eingebracht und übernimmt hierbei ganz oder teilweise die Rolle eines Ölbildners oder Kupplerlösungsmittels.

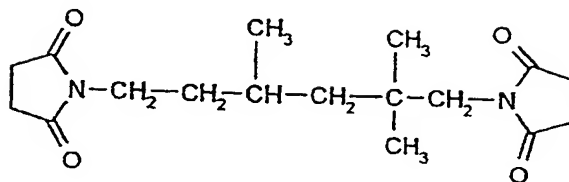
Beispiele geeigneter Verbindungen der Formeln I, II und III sind nachfolgend angegeben.

(I-1)



5

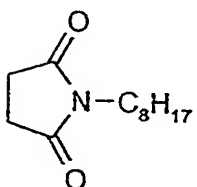
(I-2)



10

15

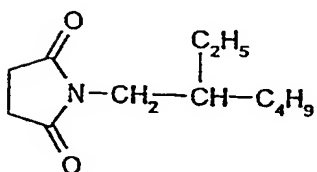
(I-3)



20

25

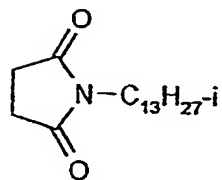
(I-4)



30

35

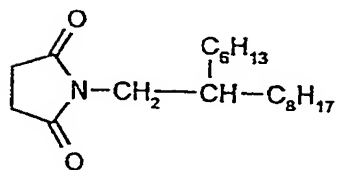
(I-5)



40

45

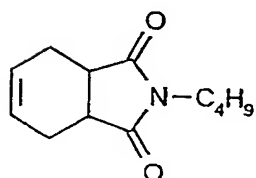
(I-6)



50

55

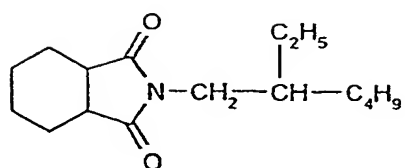
(I-7)



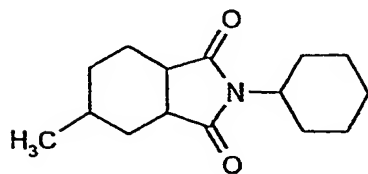
60

65

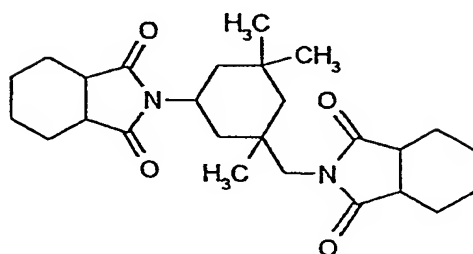
(I-8)



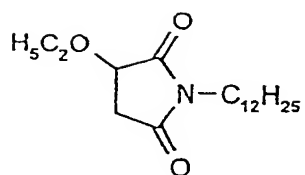
(I-9)



(I-10)

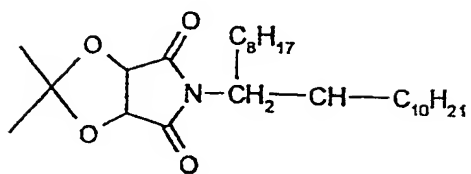


(I-11)



5

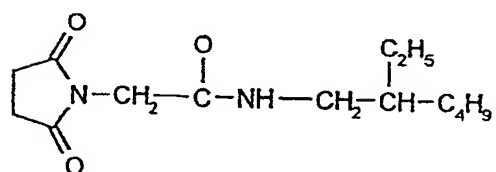
(I-12)



10

15

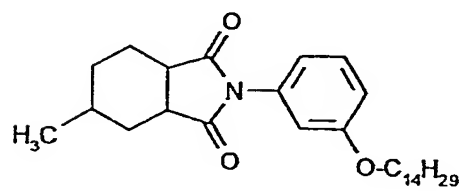
(I-13)



20

25

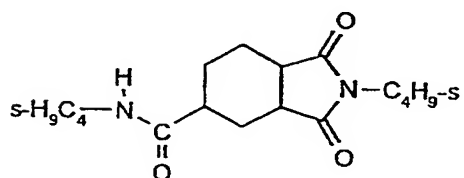
(I-14)



30

35

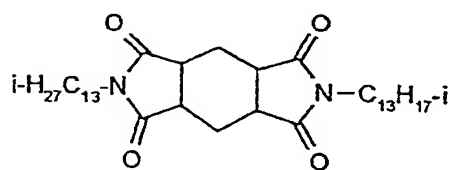
(I-15)



40

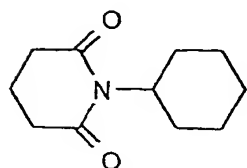
45

(I-16)



50

(I-17)

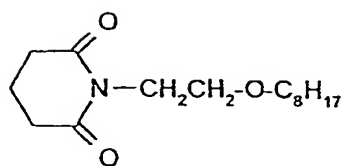


55

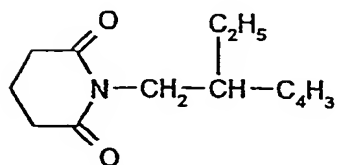
60

65

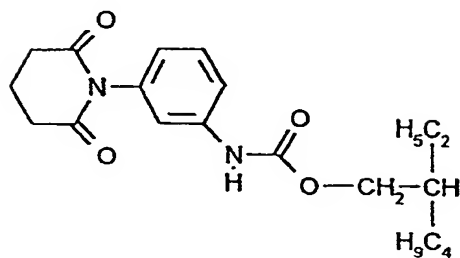
(I-18)



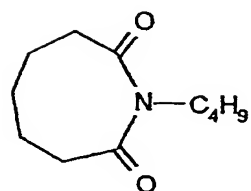
(I-19)



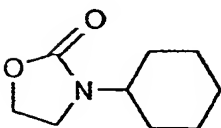
(I-20)



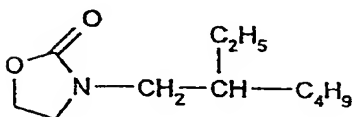
(I-21)



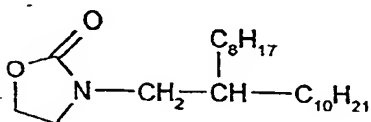
(II-1)

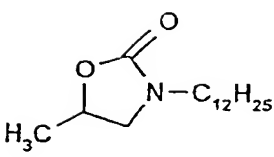
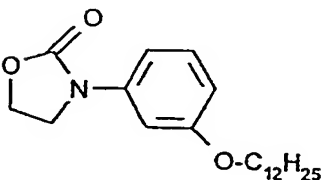
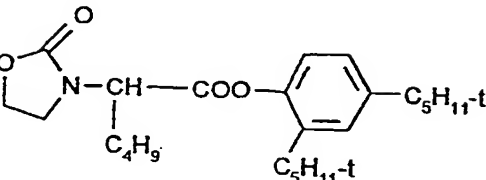
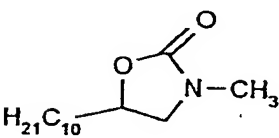
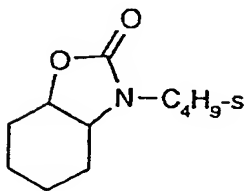
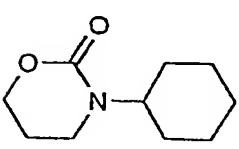
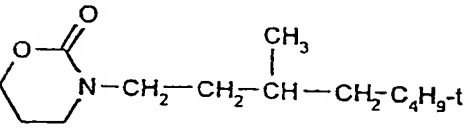


(II-2)

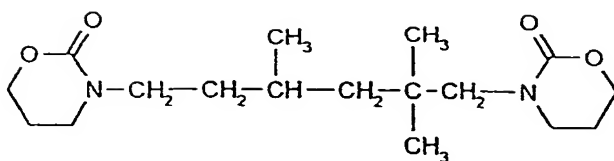


(II-3)

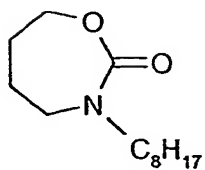


- (II-4)  5
- (II-5)  10
15
- (II-6)  20
25
- (II-7)  30
- (II-8)  35
40
- (II-9)  45
- (II-10)  50
55
60
65

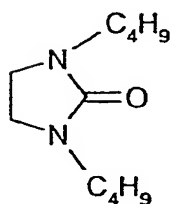
(II-11)



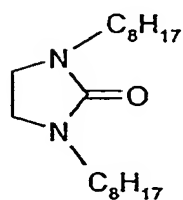
(II-12)



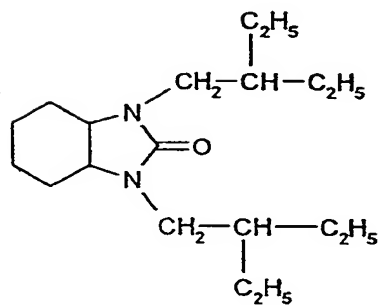
(III-1)



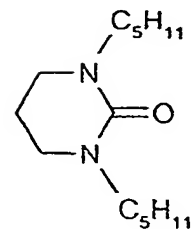
(III-2)



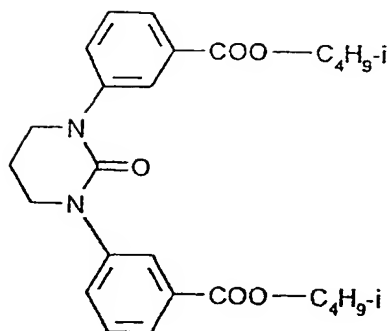
(III-3)



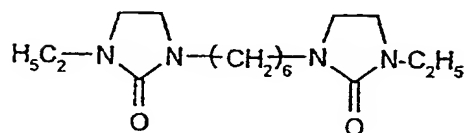
(III-4)



(III-5)



(III-6)



Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in den Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials im allgemeinen in einer Konzentration von 10—2.000 mg/m², vorzugsweise von 20—1.000 mg/m² und besonders bevorzugt von 30—600 mg/m², verwendet. Die Einarbeitung erfolgt gegebenenfalls zusammen mit dem betreffenden Farbkuppler oder anderen Zusätzen, unter Anwendung üblicher Emulgierv Verfahren.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen wirkt sich vorteilhaft auf die Stabilität der bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe aus. Bei Verwendung zusammen mit Gelbkupplern oder Cyankupplern ergibt sich eine Verbesserung der Stabilität des Gelbfarbstoffes gegen die Einwirkung von Licht und feuchter Wärme. Bei Verwendung zusammen mit Magentakupplern wird insbesondere die Lichtstabilität des entwickelten Farbstoffes verbessert.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rot empfindliche, grün empfindliche und blau empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rot empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grün empfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blau empfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grün empfindlichen und blau empfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelb filterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183—193 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blau empfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grün empfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rot empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelb filterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hoch empfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrig empfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

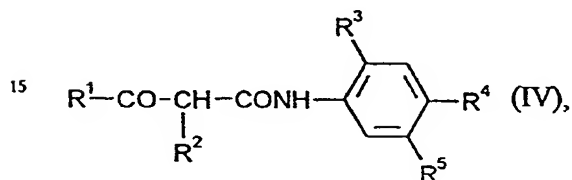
Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

- Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickler-oxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Magentakuppler 540 bis 560 nm, Cyangrünkuppler 630 bis 700 nm.

Erfindungsgemäß verwendete Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes (Gelbkuppler) entsprechen der folgenden Formel IV



worin bedeuten:

R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine gegebenenfalls cyclische Aminogruppe;

R² H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

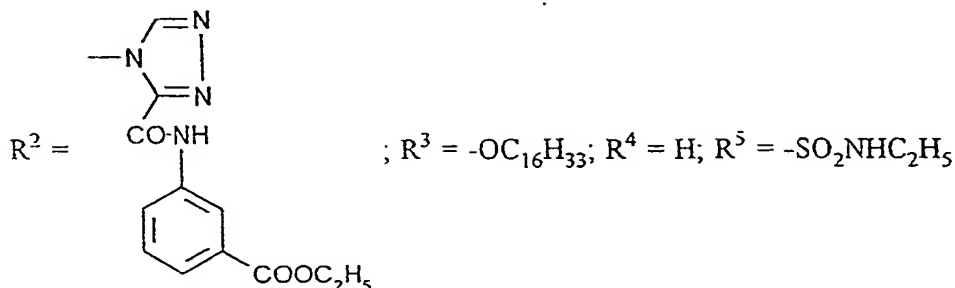
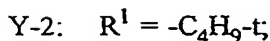
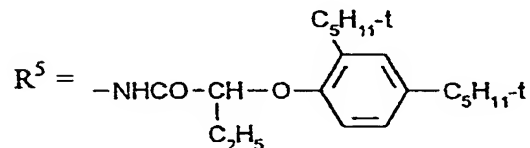
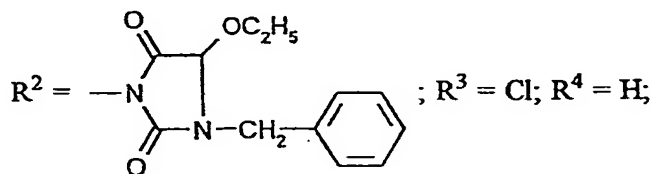
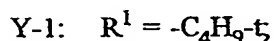
R³ Halogen oder Alkoxy;

R⁴ H oder einen Rest wie R³;

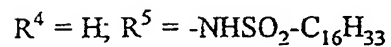
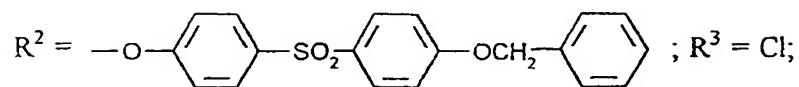
R⁵ H, Alkoxy, Acylamino, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl.

Der Acylrest in einer durch R⁵ dargestellten Acylaminogruppe ist in gleicher Weise definiert wie für die Formeln I, II und III.

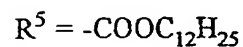
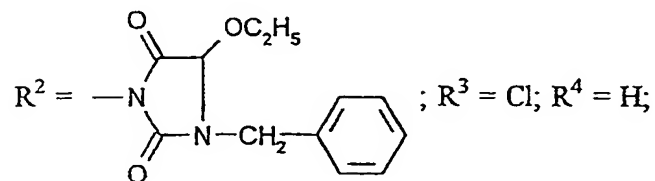
Geeignete Beispiele sind:



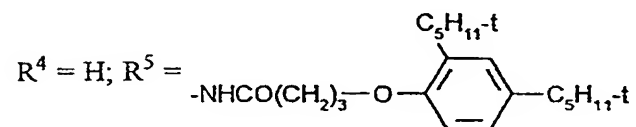
Y-3: $R^1 = -C_4H_9-t$



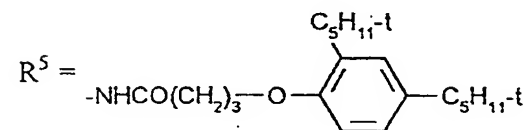
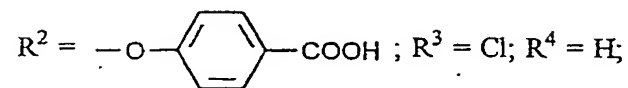
Y-4: $R^1 = -C_4H_9-t$

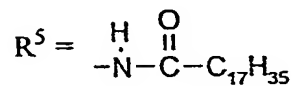
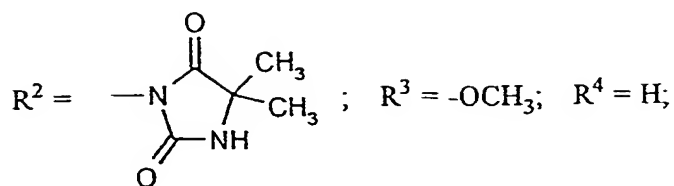
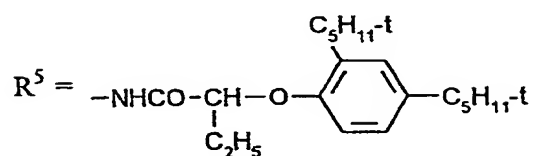
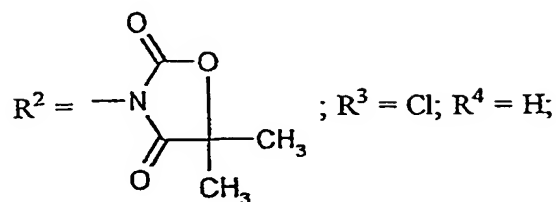
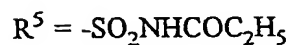
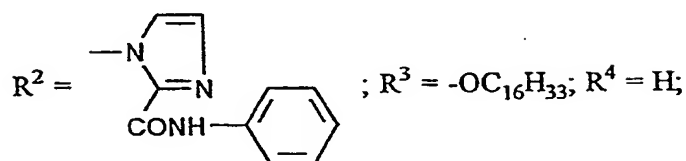
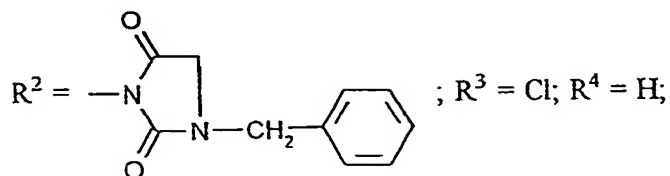


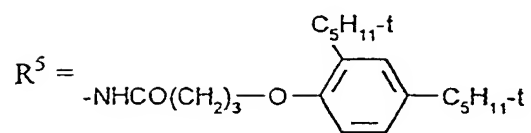
Y-5: $R^1 = -C_4H_9-t$



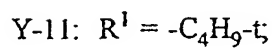
Y-6: $R^1 = -C_4H_9-t$



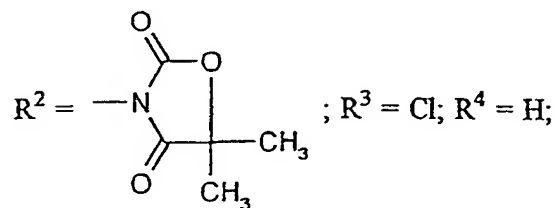
Y-7: $R^1 = -C_4H_9-t$ Y-8: $R^1 = -C_4H_9-t$ Y-9: $R^1 = -C_4H_9-t$ Y-10: $R^1 = -C_4H_9-t$ 



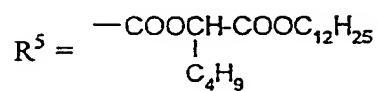
5



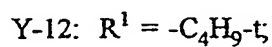
10



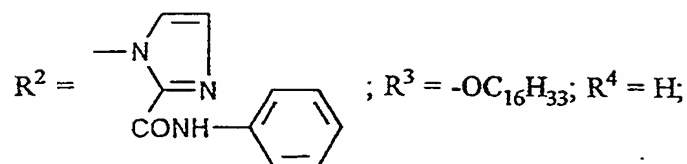
15



20

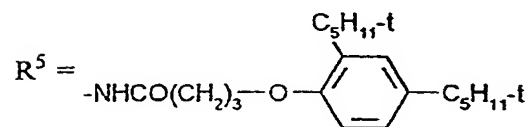


25

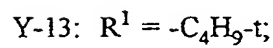


30

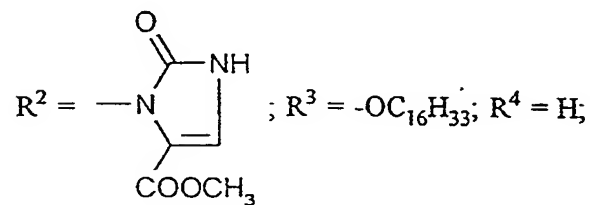
35



40

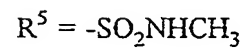


45



50

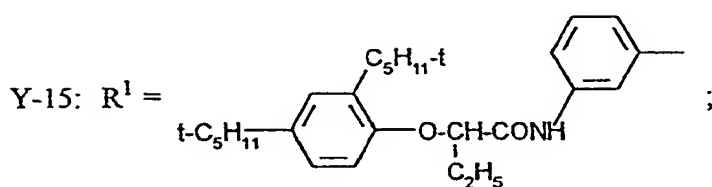
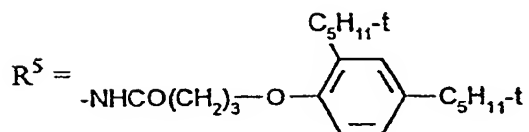
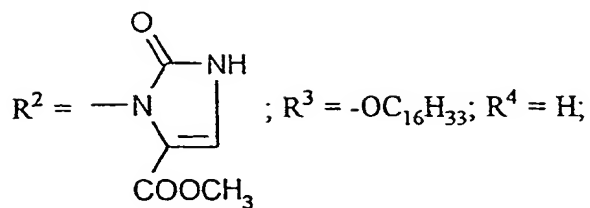
55



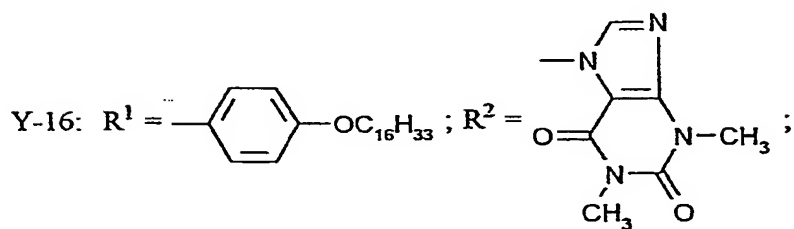
60

65

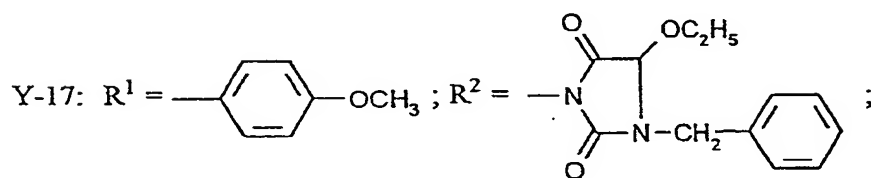
Y-14: $R^1 = -C_4H_9-t$;



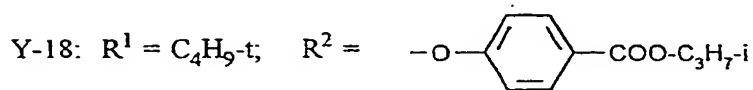
30
35

$$R^2, R^4, R^5 = H; R^3 = OCH_3$$


45

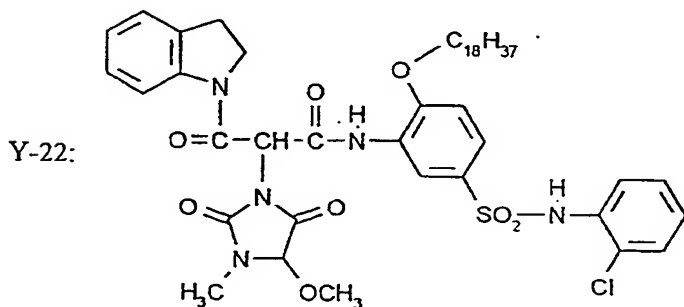
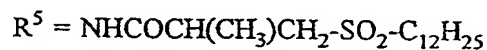
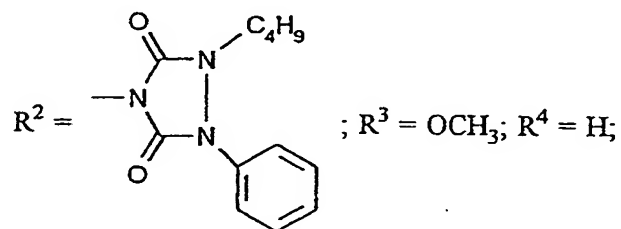
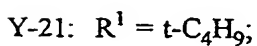
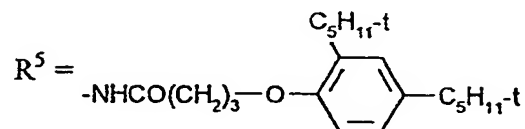
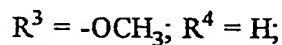
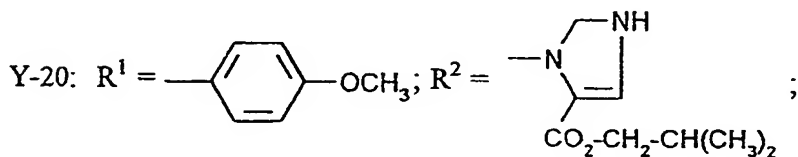
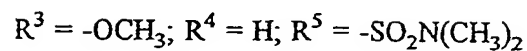
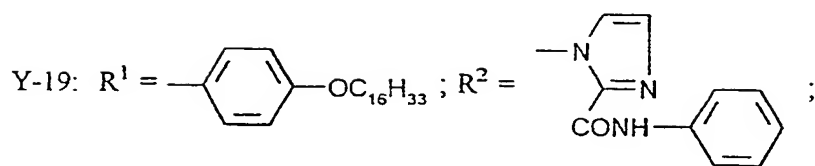
$$R^3, R^5 = -OCH_3; R^4 = H$$


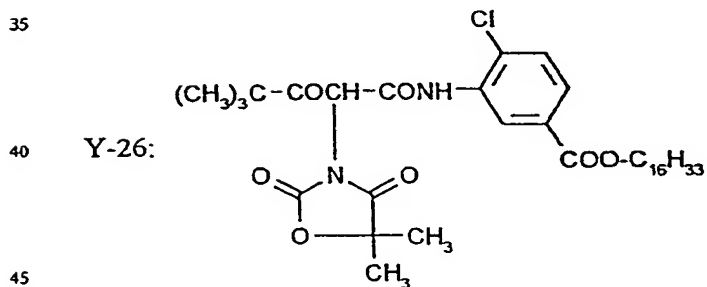
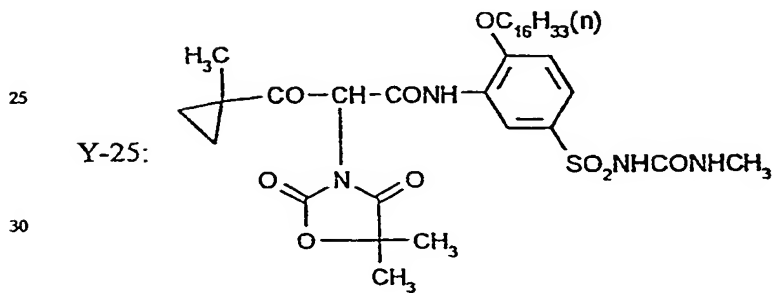
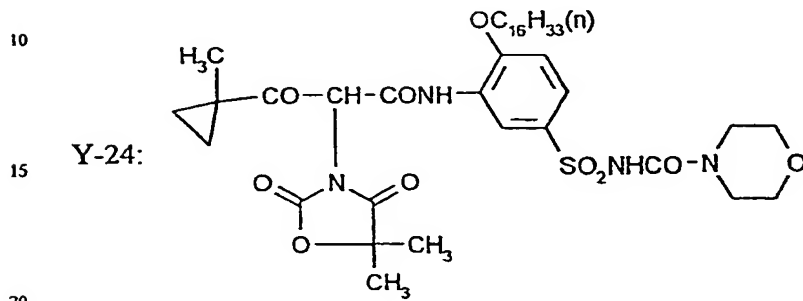
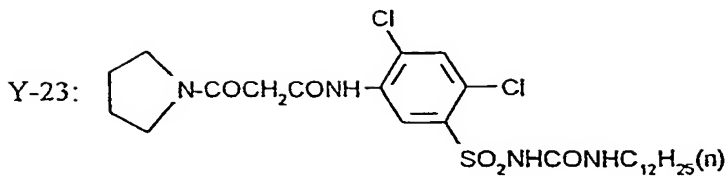
55

$$R^3 = Cl; R^4 = H; R^5 = -COOC_{12}H_{25}$$


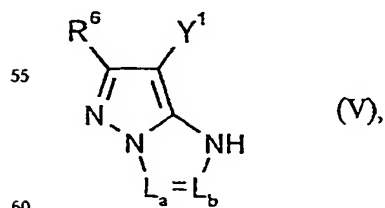
65

$$R^3 = Cl; R^4 = H; R^5 = -NH-SO_2-C_{12}H_{25}$$





Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes (Magentakuppler) sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons des Indazolons oder Pyrazoloazole. Der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Pyrazoloazole entsprechen der Formel V

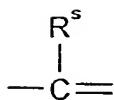


worin bedeuten:

Y¹ einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

R⁶ Alkyl;

65 L_a und L_b (unabhängig voneinander), ein N-Atom oder eine Methingruppe der Formel



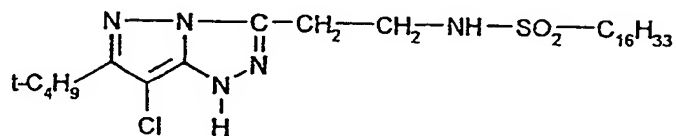
5

worin R^5 für Alkyl oder Aryl mit gegebenenfalls weiteren Substituenten steht. Bevorzugt steht eins von L_a und L_b für ein N-Atom, das andere für eine Methingruppe.

Geeignete Beispiele sind:

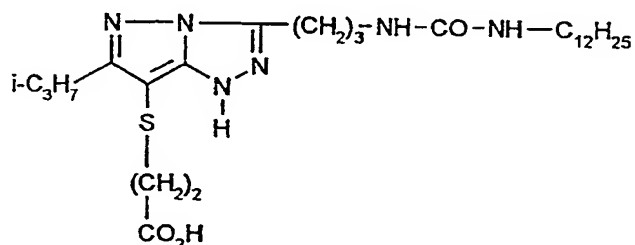
10

M-1



15

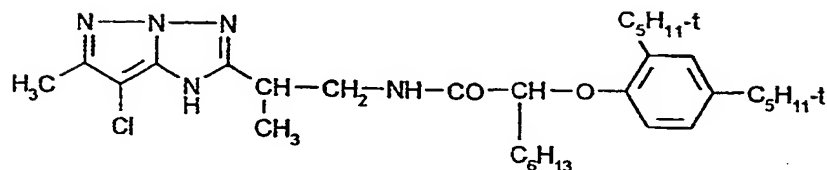
M-2



20

25

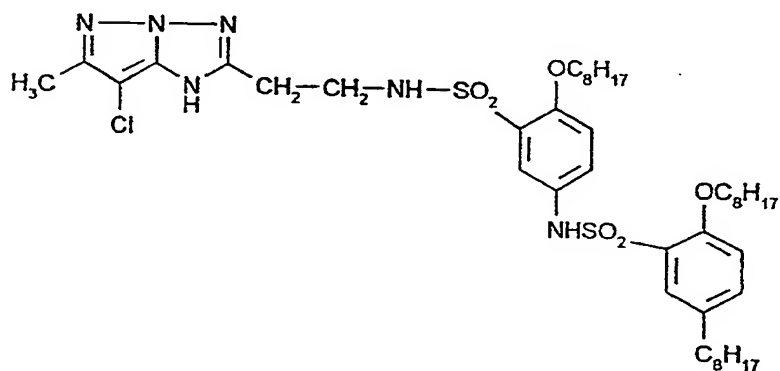
M-3



30

35

M-4

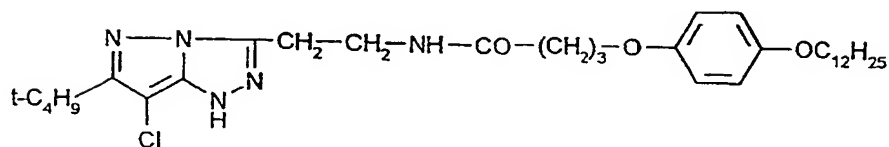


40

45

50

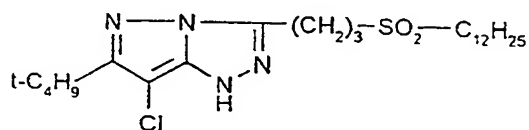
M-5



55

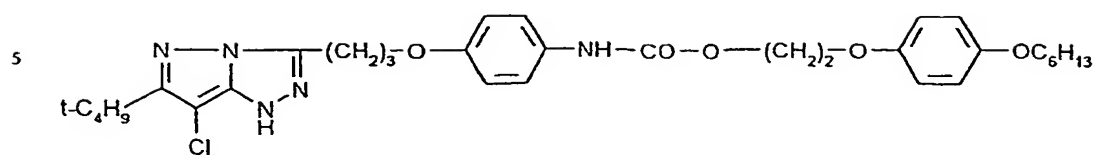
60

M-6

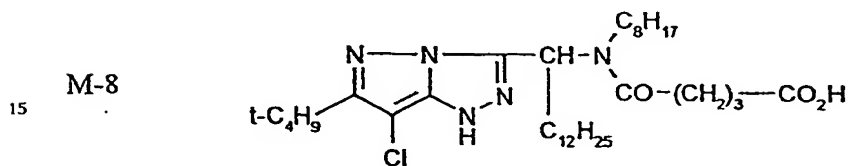


65

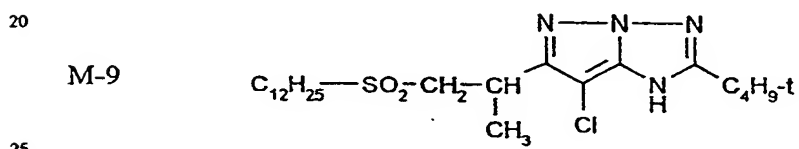
M-7



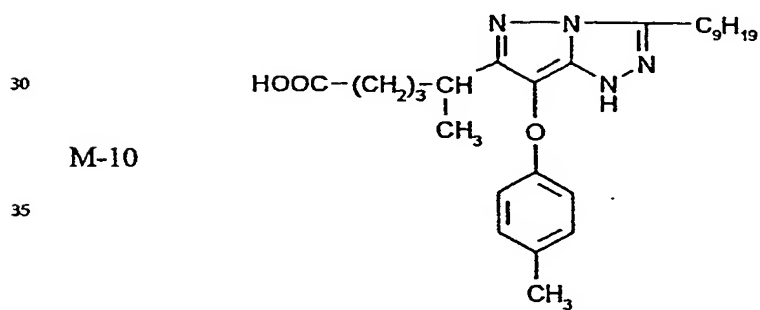
M-8



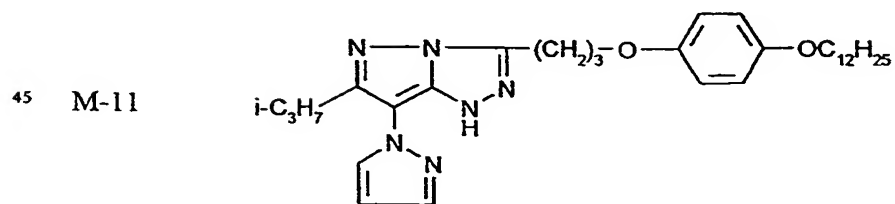
M-9



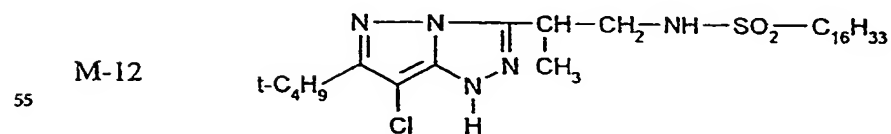
M-10



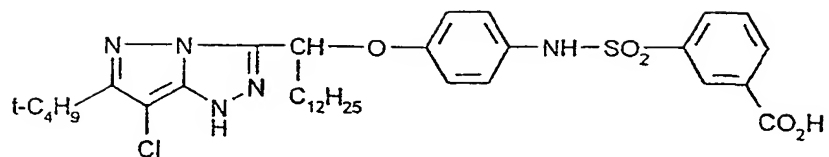
M-11



M-12

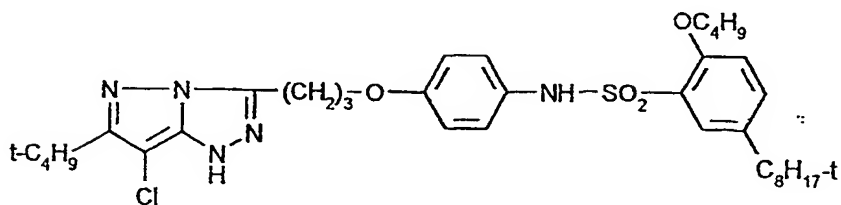


M-13



5

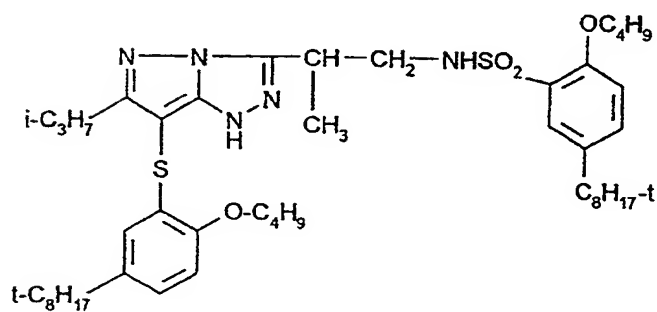
M-14



10

15

M-15

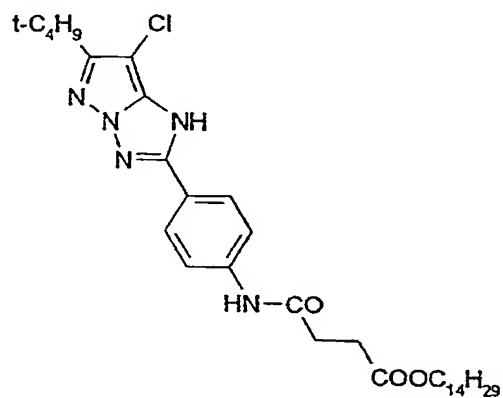


20

25

30

M-16

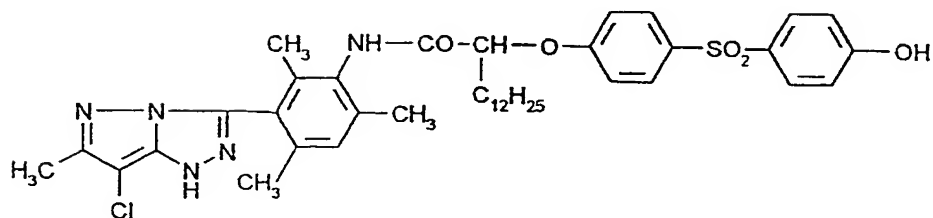


35

40

45

M-17



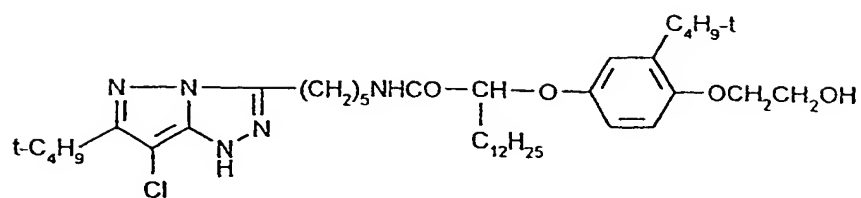
50

55

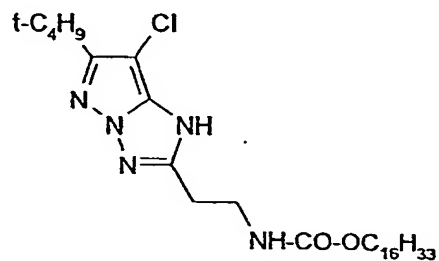
60

65

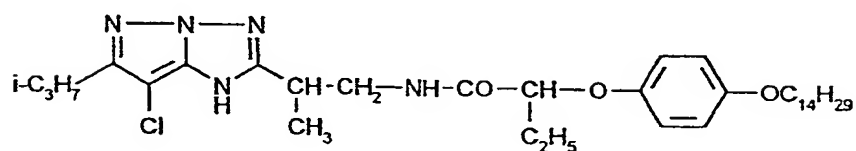
M-18



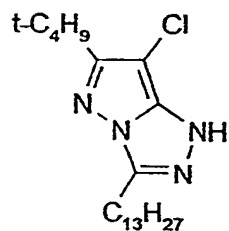
M-19



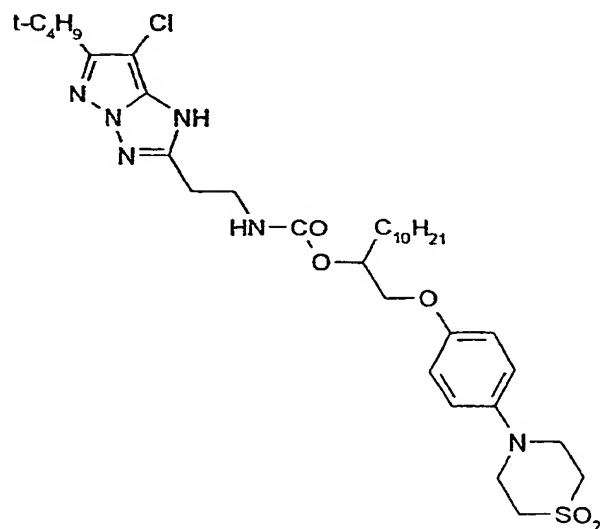
M-20



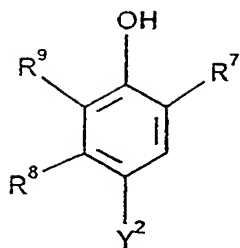
M-21



M-22



Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes (Cyankuppler) entsprechen vorzugsweise der Formel VI



(VI)

worin bedeuten:

Y^2 H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

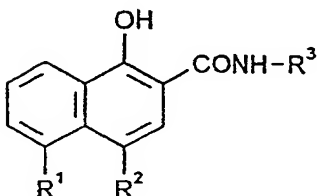
R^7 Alkyl, Acylamino oder Carbamoyl;

R^8 Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^9 einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes;

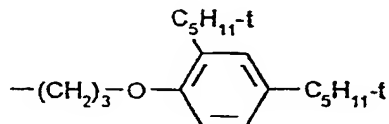
R^9 Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R^8 einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes.

Der Acylrest in einer durch R^8 oder R^9 dargestellten Aminogruppe ist in gleicher Weise definiert wie für die Formeln I, II und III.

Geeignete Beispiele für Cyankuppler sind:



C-1: $R^1, R^2 = H; R^3 =$

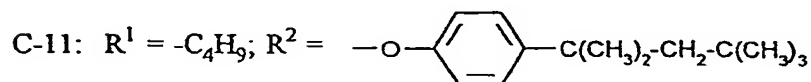
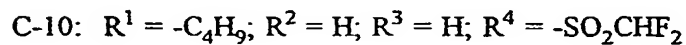
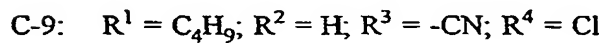
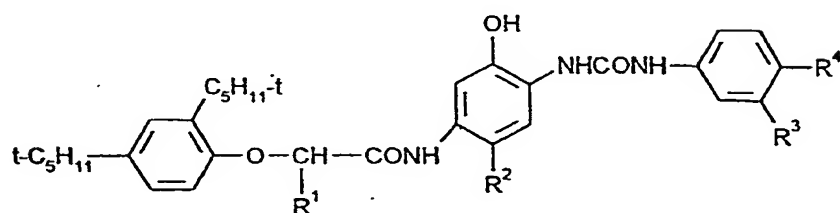
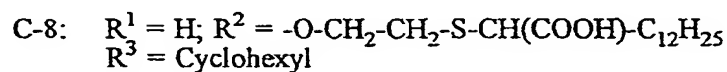
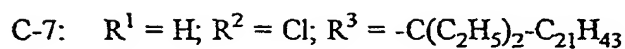
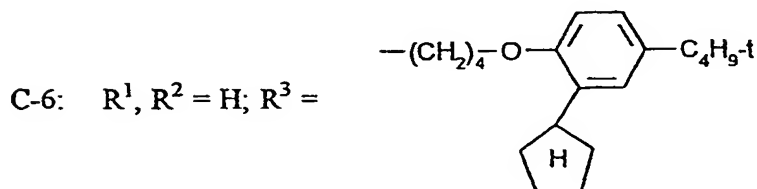
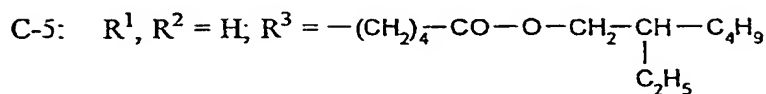
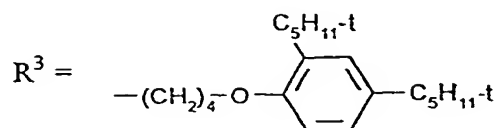


C-2: $R^1 = -NHCOOCH_2-CH(CH_3)_2; R^2 = H;$

$R^3 = -(CH_2)_3-OC_{12}H_{25}$

C-3: $R^1 = H; R^2 = -OCH_2-CH_2-SO_2CH_3; R^3 = -C_{16}H_{33}$

C-4: $R^1 = H; R^2 = -OCH_2-CONH-(CH_2)_2-OCH_3;$



$R^3 = H; R^4 = -CN$

C-12: $R^1 = C_2H_5; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2CH_3$

C-13: $R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2-C_4H_9$

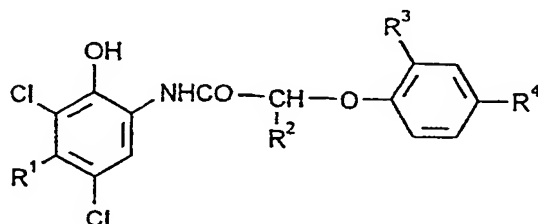
C-14: $R^1 = -C_4H_9; R^2 = H; R^3 = -CN; R^4 = -CN$

C-15: $R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2-CH_2-CHF_2$

C-16: $R^1 = -C_2H_5; R^2, R^3 = H; R^4 = -SO_2CH_2-CHF-C_3H_7$

C-17: $R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = F$

C-19: $R^1 = -C_4H_9; R^2, R^3 = H; R^4 = -CN$



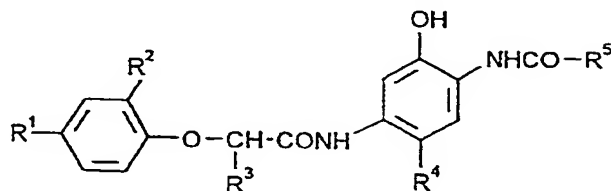
C-20: $R^1 = -CH_3; R^2 = -C_2H_5; R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-21: $R^1 = -CH_3; R^2 = H; R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-22: $R^1, R^2 = -C_2H_5; R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-23: $R^1 = -C_2H_5; R^2 = -C_4H_9; R^3, R^4 = -C_5H_{11}-t$

C-24: $R^1 = -C_2H_5; R^2 = -C_4H_9; R^3, R^4 = -C_4H_9-t$



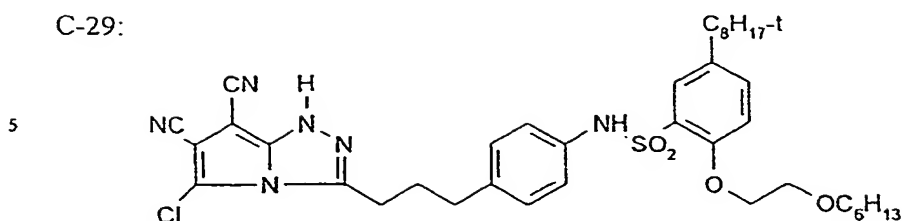
C-25: $R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t; R^3 = -C_4H_9; R^4 = H; R^5 = -C_3F_7$

C-26: $R^1 = -NH-SO_2-C_4H_9; R^2 = H; R^3 = -C_{12}H_{25}; R^4 = Cl; R^5 = Phenyl$

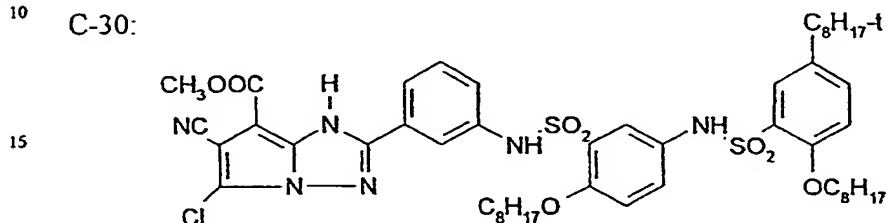
C-27: $R^1, R^2 = -C_5H_{11}-t; R^3 = -C_3H_7-i; R^4 = Cl; R^5 = Pentafluorophenyl$

C-28: $R^1 = -C_5H_{11}-t; R^2 = Cl; R^3 = -C_6H_{13}; R^4 = Cl; R^5 = -2-Chlorophenyl$

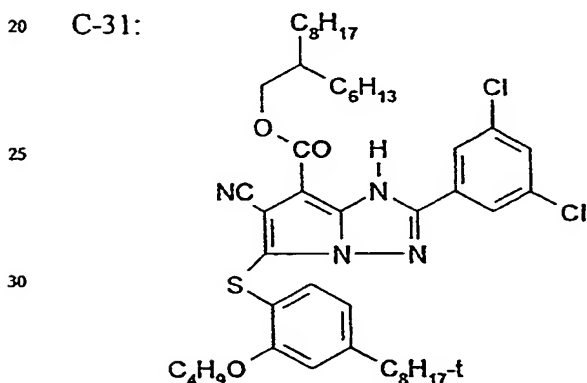
C-29:



C-30:



C-31:



In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{\min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

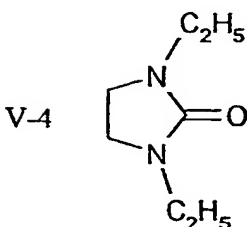
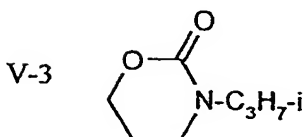
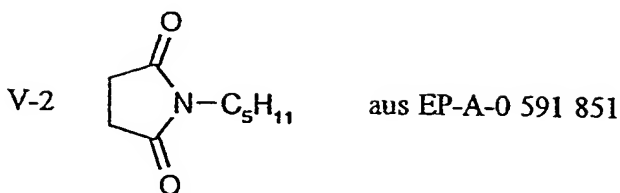
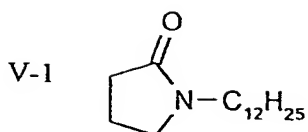
Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiel 1

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozeß geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Probe 1

Schicht 1 (Substratschicht):	10
0,20 g Gelatine	
Schicht 2 (blauempfindliche Schicht):	
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm), aus 0,50 g AgNO ₃ , mit	15
1,38 g Gelatine	
0,60 g Gelbkuppler XY-1	
0,60 g Trikresylphosphat (TKP)	
0,15 g Farbstoffstabilisator XST-1	20
Schicht 3 (Schutzschicht):	
1,10 g Gelatine	25
0,04 g 2,5-Di-tert-octylhydrochinon	
0,04 g Ölbildner XOF-1	
0,04 g Verbindung XSC-1	
Schicht 4 (grünempfindliche Schicht):	30
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,25 g AgNO ₃ , mit	
1,08 g Gelatine	
0,25 g Magentakuppler XM-1	
0,20 g Farbstoffstabilisator XST-2	
0,10 g Farbstoffstabilisator XST-3	
0,31 g Dibutyladipat (DBA)	35
Schicht 5 (UV-Schutzschicht):	40
1,15 g Gelatine	
0,40 g UV-Absorber XUV-1	
0,20 g UV-Absorber XUV-2	
0,025 g 2,5-Dioctylhydrochinon	
0,02 g Verbindung XSC-1	
0,20 g Ölbildner XOF-2	
0,04 g TKP	45
Schicht 6 (rotempfindliche Schicht):	50
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,30 g AgNO ₃ , mit	
0,75 g Gelatine	
0,36 g Cyankuppler XC-1	
0,36 g TKP	55
Schicht 7 (UV-Schutzschicht)	
0,35 g Gelatine	60
0,15 g UV-Absorber XUV-1	
0,05 g UV-Absorber XUV-2	
0,15 g Ölbildner XOF-2	
Schicht 8 (Schutzschicht):	65
0,90 g Gelatine	
0,30 g Härtungsmittel XH-1.	



Die Proben wurden anschließend hinter einem graduierten Graukeil durch einen U449-Filter belichtet und wie folgt verarbeitet:

a) Farbentwickler — 45 s — 35°C

Triethanolamin	9,0 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
Diethylenglykol	0,05 g
3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Triethylenglykol	0,05 g
Kaliumcarbonat	22 g
Kaliumhydroxid	0,4 g
Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
Kaliumchlorid	2,5 g
1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g
Auffüllen mit Wasser auf 1000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad — 45 s — 35°C

Ammoniumthiosulfat	75 g
Natriumhydrogensulfid	13,5 g
Ammoniumacetat	2,0 g
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
Ammoniak 25%ig	9,5 g
Auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5	

c) Wässern — 2 min — 33°C

Anschließend wurde die Gelb-Maximaldichte (D_{\max} (gb)) gemessen (Tabelle 1). Außerdem wurden alle Proben mit dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe mit 20×10^6 lux * h bestrahlt, danach wurde die

prozentuale gb-Dichteabnahme bei Anfangsdichte $D_{gb} = 1,0$ (Tabelle 1, $\Delta D_{1,0}$) bestimmt. Weiterhin wurden belichtete und verarbeitete Proben 42 Tage bei 85°C und 50% rel. Feuchte dunkel gelagert und dann der prozentuale Rückgang der gb-Maximaldichte (Tabelle 1, ΔD_{max}) ermittelt.

Tabelle 1 (V: Vergleich, E: erfindungsgemäß)

Probe	Verbindung	D_{max} (gb)	$\Delta D_{1,0}$	ΔD_{max}
1 (V)	TKP	2,28	-44	-32
2 (V)	V-1	2,39	-49	-29
3 (V)	V-2	1,85	-41	-22
4 (E)	I-1	2,24	-30	-22
5 (E)	I-5	2,29	-26	-22
6 (E)	I-7	2,32	-19	-18
7 (E)	I-8	2,36	-25	-21
8 (E)	I-12	2,41	-29	-23
9 (E)	I-14	2,26	-27	-24
10 (E)	I-19	2,35	-25	-21
11 (V)	V-3	1,64	-28	-20
12 (E)	II-9	2,26	-32	-21
13 (E)	II-1	2,30	-34	-19
14 (E)	II-4	2,26	-31	-24
15 (E)	II-8	2,27	-32	-22
16 (E)	II-12	2,24	-31	-22
17 (V)	V-4	1,91	-27	-22
18 (E)	III-2	2,27	-32	-23
19 (E)	III-4	2,31	-33	-20

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, verbessern die erfindungsgemäßen Verbindungen die Farbstoffstabilität merklich, ohne jedoch wie die Vergleichsverbindungen die Farbausbeute zu beeinträchtigen.

Beispiel 2

Proben 20—29

Die Proben 20—29 werden hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß in der Schicht 4 Dibutyladipat mengengleich gegen die in Tabelle 2 angegebenen Ölbildner ausgetauscht wurde.

Die Proben wurden anschließend unter einem graduierten Graukeil durch einen U531-Filter belichtet und wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Dann wurde die Purpur-Maximaldichte (D_{max} (pp)) gemessen (Tabelle 2). Weiterhin wurden die Proben mit dem Licht einer für Tageslicht normierten Xenonlampe mit 15—10⁶ lux h bestrahlt. Danach wurde die prozentuale Dichteabnahme bei den Anfangsdichten $D = 0,6$ ($\Delta D_{0,6}$) und $D = 1,4$ ($\Delta D_{1,4}$) bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 2 (V: Vergleich, E: erfindungsgemäß)

Probe	Verbindung	D_{\max} (pp)	$\Delta D_{0,6}$	$\Delta D_{1,4}$
1 (V)	DBA	2,36	-60	-38
20 (V)	V-1	2,29	-70	-52
21 (V)	V-2	2,03	-58	-30
22 (E)	I-1	2,41	-53	-26
23 (E)	I-6	2,36	-49	-25
24 (E)	I-10	2,32	-51	-29
25 (E)	I-18	2,37	-52	-27
26 (V)	V-3	1,87	-60	-33
27 (E)	II-11	2,34	-54	-27
28 (E)	II-1	2,41	-55	-26
29 (E)	II-5	2,35	-52	-22

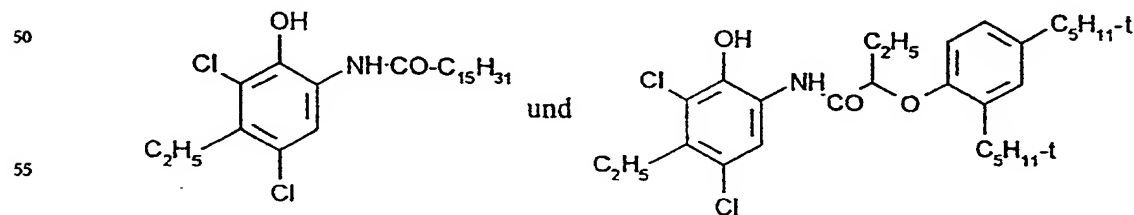
Wie Tabelle 2 zeigt, verbessern die erfindungsgemäßen Verbindungen die Lichtstabilität deutlich ohne wie die Vergleichsverbindungen V-2 und V-3 die Farbausbeute zu senken.

Beispiel 3

Proben 30—37

Die Proben 30—37 wurden hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß in der Schicht 3 der Ölbildner XOF-1 mengengleich durch I-4, in der Schicht 5 der Ölbildner XOF-2 und TKP mengengleich durch II-2, in der Schicht 7 der Ölbildner XOF-2 mengengleich durch I-8 und schließlich in der Schicht 6 TKP mengengleich durch die in Tabelle 3 angegebenen Verbindungen ersetzt wurde. Außerdem wurde bei den Proben 34—37 der Cyankuppler XC-1 molmäßig gegen XC-2 ausgetauscht.

XC2 6 : 4 Gemisch aus



Die Proben wurden anschließend hinter einem graduierten Graukeil durch einen L662-Filter belichtet und wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Dann wurde die Blaugrün-Maximaldichte (D_{\max} (bg)) gemessen (Tabelle 3). Anschließend wurden die Proben mit dem Licht einer bei Tageslicht normierten Xenonlampe mit 30×10^6 lux bestrahlt, danach wurde die prozentuale Dichteabnahme bei einer Anfangsdichte von $D_{bg} = 1,0$ bestimmt ($\Delta D_{1,0}$, Tabelle 3). Außerdem wurden die Proben 40 Tage bei 85°C , 50% r. F. dunkel gelagert und der Rückgang der Maximaldichte ermittelt (ΔD_{\max} , Tabelle 3).

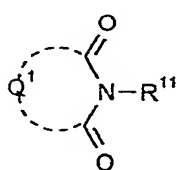
Tabelle 3 (V: Vergleich, E: erfindungsgemäß)

Probe	Verbindung in Schicht 6	Verbindung in Schicht 8	D _{max} (bg)	ΔD _{1,0}	ΔD _{max}
30 (V)	V-2	XC-1	2,04	-46	48
31 (E)	I-4	XC-1	2,37	-32	-37
32 (E)	I-7	XC-1	2,34	-27	-39
33 (E)	II-6	XC-1	2,35	-31	-40
34 (V)	V-3	XC-1	1,88	-40	-54
35 (E)	I-8	XC-1	2,33	-28	-41
36 (E)	I-13	XC-1	2,32	-25	-42
37 (E)	III-3	XC-1	2,36	-27	-45

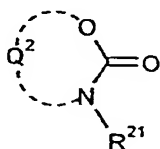
Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen den Vergleichsverbindungen deutlich überlegen sind.

Patentansprüche

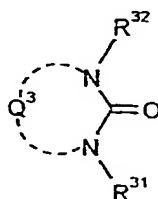
1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Cyankuppler zugeordnet ist, mindestens einer grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Magentakuppler zugeordnet ist, mindestens einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, der ein Gelbkuppler zugeordnet ist, und gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Schichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine nicht lichtempfindliche Schicht ein cyclisches Imid, ein cyclisches Carbat oder einen cyclischen Harnstoff mit insgesamt nicht weniger als 8 C-Atomen enthält, ausgenommen die Verbindung N-n-Amylsuccinimid.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das cyclische Imid der Formel I das cyclische Carbat der Formel II und der cyclische Harnstoff der Formel III entspricht



(I)



(II)



(III)

worin bedeuten:

R¹¹, R²¹, R³¹ und R³² (gegebenenfalls unabhängig voneinander): Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl;
Q¹, Q² und Q³ den zur Vervollständigung eines 5- bis 8-gliedrigen nicht aromatischen Ringes erforderlichen Rest;

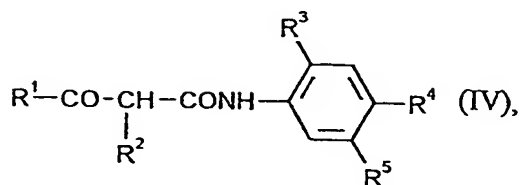
wobei die Gesamtzahl der C-Atome im Fall der Verbindungen der Formel I nicht weniger als 10, und im Fall der Verbindungen der Formeln II und III nicht weniger als 9 beträgt.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Q¹, Q² und Q³ für einen aliphatischen Rest zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes und die Reste R¹¹, R²¹, R³¹ und R³² für Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 — 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das cyclische Imid, das cyclische Carbat oder der cyclische Harnstoff in einer farbkupplerhaltigen Schicht enthalten ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das cyclische Imid, das cyclische

Carbamat oder der cyclische Harnstoff in Kombination mit einem Gelbkuppler der folgenden Formel verwendet wird



worin bedeuten:

R¹ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine gegebenenfalls cyclische Aminogruppe;

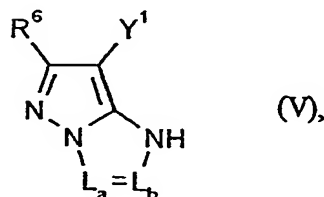
R² H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

R³ Halogen oder Alkoxy;

R⁴ H oder einen Rest wie R³;

R⁵ H, Alkoxy, Acylamino, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Imid, das cyclische Carbamat oder der cyclische Harnstoff in Kombination mit einem Magentakuppler der folgenden Formel V verwendet wird

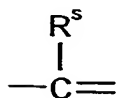


worin bedeuten:

Y¹ einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

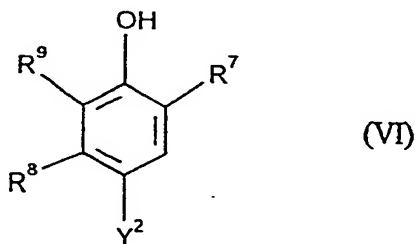
R⁶ Alkyl;

L_a und L_b (unabhängig voneinander), ein N-Atom oder eine Methingruppe der Formel



worin R⁵ für Alkyl oder Aryl mit gegebenenfalls weiteren Substituenten steht.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das cyclische Imid, das cyclische Carbamat oder der cyclische Harnstoff in Kombination mit einem Cyankuppler der folgenden Formel verwendet wird



worin bedeuten:

Y² H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

R⁷ Alkyl, Acylamino oder Carbamoyl;

R⁸ Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R⁹ einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes;

R⁹ Alkyl, Acylamino oder zusammen mit R⁸ einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes.